

Bibliographic Fields

Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開平9-39169

(43)【公開日】

平成9年(1997)2月10日

Public Availability

(43)【公開日】

平成9年(1997)2月10日

Technical

(54)【発明の名称】

車両用内装材料

(51)【国際特許分類第6版】

B32B 27/12

27/32 103

D06N 7/00

【FI】

B32B 27/12

27/32 103

D06N 7/00

【請求項の数】

3

【出願形態】

OL

【全頁数】

7

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平7-192045

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication Hei 9 - 39169

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) February 10 days

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

1997 (1997) February 10 days

(54) [Title of Invention]

INTERIOR MATERIAL FOR VEHICLE

(51) [International Patent Classification, 6th Edition]

B32B 27/12

27/32103

D06N 7/00

[FI]

B32B 27/12

27/32103

D06N 7/00

[Number of Claims]

3

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

7

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 7 - 192045

(22)【出願日】

平成7年(1995)7月27日

(22) [Application Date]

1995 (1995) July 27 days

Parties**Applicants**

(71)【出願人】

【識別番号】

000002004

【氏名又は名称】

昭和電工株式会社

【住所又は居所】

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(71) [Applicant]

[Identification Number]

000002004

[Name]

SHOWA DENKO K.K. (DB 69-057-0080)

[Address]

Tokyo Prefecture Minato-ku lawn Daimon 1-13-9

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

渡辺 和幸

【住所又は居所】

大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内

(72) [Inventor]

[Name]

Watanabe Kazuyoshi

[Address]

Inside of Oita Prefecture Oita City Oaza Nakanosu second area Showa Denko K.K. (DB 69-057-0080) Oita Research Laboratory

(72)【発明者】

【氏名】

渡辺 直敏

【住所又は居所】

東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内

(72) [Inventor]

[Name]

Watanabe Naotoshi

[Address]

Inside of Tokyo Prefecture Minato-ku lawn Daimon 1-13-9 Showa Denko K.K. (DB 69-057-0080)

Agents

(74)【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】

矢口 平

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name]

Yaguchi flat

Abstract

(57)【要約】

【課題】

柔軟性、引裂強度および耐寒性に優れ、かつ熱融着性(ライススター加工性)および軽量性も良好な防水シートを提供する。

【解決手段】

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

It is superior in flexibility, tear strength and cold resistance, at same time hot melt adhesion (rice tar fabricability) and also lightness offers satisfactory waterproof sheet.

[Means to Solve the Problems]

(A)繊維層および(B)下記物性を有するプロピレン- α -オレフィンブロック共重合体からなる層との少なくとも2層からなる車両用内装材料である。

示差走査熱量計を用いて測定される結晶化温度曲線において、

- (a)主結晶化ピーク温度:85~95deg C
- (b)主結晶化ピーク温度の半値幅:3~10deg C
- (c)副次結晶化ピーク温度:65~75deg C
- (d)主結晶化ピーク面積に対する副次結晶化ピーク面積の割合:3~15%

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A)繊維層および、(B)下記物性を有するプロピレン- α -オレフィンブロック共重合体からなる層との少なくとも2層からなる車両用内装材料。

示差走査熱量計を用いて測定される結晶化温度曲線において、

- (a)主結晶化ピーク温度:85~95deg C
- (b)主結晶化ピーク温度の半値幅:3~10deg C
- (c)副次結晶化ピーク温度:65~75deg C
- (d)主結晶化ピーク面積に対する副次結晶化ピーク面積の割合:3~15%

【請求項2】

プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体が、ポリプロピレンブロック 30~70 重量%と、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体ブロック 70~30 重量%からなる請求項1記載の車両用内装材料。

【請求項3】

プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体のクロス分別クロマトグラフによって測定される溶出成分が下記割合である請求項1または請求項2記載の車両用内装材料。

- (i)0deg C 以下の溶出量:50~65 重量%
- (ii) 0deg C 超 90deg C の溶出量:10~28 重量%
- (iii)90deg C 超 130deg C の溶出量:15~25 重量%

(A) fiber layer and propylene- α l which possesses (B) below-mentioned property layer which consists of -olefin block copolymer at least it is a interior material for vehicle which consists of 2 layers.

In crystallization temperature curve which is measured making use of differential scanning calorimeter,

- (a) Main crystallization peak temperature:85~95 deg C
- (b) width at half height:3~10 deg C of main crystallization peak temperature
- (c) Secondary crystallization peak temperature:65~75 deg C
- (d) Ratio of secondary crystallization peak area for main crystallization peak area: 3 - 15%

[Claim(s)]

[Claim 1]

(A) fiber layer and propylene- α l which possesses (B) below-mentioned property interior material. for vehicle which consists at least of 2 layers of layer which consists of -olefin block copolymer

In crystallization temperature curve which is measured making use of differential scanning calorimeter,

- (a) Main crystallization peak temperature:85~95 deg C
- (b) width at half height:3~10 deg C of main crystallization peak temperature
- (c) Secondary crystallization peak temperature:65~75 deg C
- (d) Ratio of secondary crystallization peak area for main crystallization peak area: 3 - 15%

[Claim 2]

propylene- α l -olefin block copolymer, polypropylene block 30~70 weight% and propylene and other; α l the interior material. for vehicle which is stated in Claim 1 where -olefin consist of copolymer block 70~30 weight%

[Claim 3]

propylene- α l interior material. for vehicle of Claim 1 or Claim 2 statement where the eluted component where -olefin block copolymer is measured with cross fractionation chromatograph is below-mentioned ratio

- (i) eluate quantity:50~65 weight% of 0 deg C or less
- (ii) eluate quantity:10~28 weight% of 0 deg C super 90 deg C
- (iii) eluate quantity:15~25 weight% of 90 deg C super 130 deg C

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車など車両の天井、床、扉などの内装に好適に用いられる内装材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車などの車両用内装材料には、柔軟性、触感性の他に断熱性および遮音性が要求される。

これらの内装材料としては、基材の表面に不織布を設けたカーペット、さらには基材の裏側にもフェルト、ウレタンフォームなどでバックングされた積層体が用いられている。

従来、これらの基材としてはポリ塩化ビニル樹脂(PVC)が広く使用されていた。

しかし、PVC は、比重が比較的大きい、通常多量の可塑剤を含むためカーペットやフェルトなど繊維層への汚染性問題あるいは繊維層との接着強度の経時安定に劣るなどの問題があった。

また、廃棄物処理の際、有毒ガス発生が懸念され環境上も問題が生じている。

そこで、近年、これに代わるものとしてポリオレフィン樹脂を使用した内装材料が提案されている(例えば、特開平 1-61213 号公報、特開平 1-61214 号公報、特開平 2-292035 号公報など)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの内装材料は、PVC に比べていずれも柔軟性およびクッション性に劣るという問題があった。

本発明はかかる状況に鑑みてなされたものであり、柔軟性、クッション性を改良し、かつ、耐熱性に優れたポリオレフィン系樹脂を基材とする車両用内装材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】

[Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention]

As for this invention, such as automobile is used for ideal for ceiling, bed, door or other internally mounting of the vehicle it regards interior material which.

【0002】

[Prior Art]

insulating ability and sound insulation property are required to other than flexibility, Shoku sensitivity to interior material for automobile or other vehicle.

As these interior material, carpet, which provides non-woven fabrics in surface of the substrate furthermore is used for also back side of substrate laminate which with such as felt, urethane foam backing is done.

Until recently, polyvinyl chloride resin (PVC) was widely used as these substrate.

But, because as for PVC, density is large relatively, usually includes plasticizer of large amount such as carpet and felt there was a or other problem which is inferior to soiling behavior problem to fiber layer or passage of time stability of adhesion strength of fiber layer.

In addition, case of waste disposal, toxic gas occurrence feels concern and on environment problem occurs.

Then, interior material which uses polyolefin resin recently, as is substituted to this is proposed, (for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-61213 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1-61214 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-292035 disclosure etc).

【0003】

[Problems to be Solved by the Invention]

But, these interior material, in each case had problem that in comparison with PVC is inferior to flexibility and cushioning.

As for this invention considering to condition which catches, being something which it is possible, it improves flexibility, cushioning, at sametime, interior material for vehicle which designates polyolefin resin which is superior in heat resistance as substrate it is offered densely it makes the objective.

【0004】

[Means to Solve the Problems]

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定のプロピレン- α -オレフィンブロック共重合体により上記目的を達成し得ることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は(A)繊維層および(B)下記物性を有するプロピレン- α -オレフィンブロック共重合体からなる層との少なくとも2層からなる車両用内装材料を提供するものである。

示差走査熱量計を用いて測定される結晶化温度曲線において、

(a)主結晶化ピーク温度:85~95deg C

(b)主結晶化ピーク温度の半値幅:3~10deg C

(c)副次結晶化ピーク温度:65~75deg C

(d)主結晶化ピーク面積に対する副次結晶化ピーク面積の割合:3~15%

【0005】

【発明の実施の形態】

本発明における(A)繊維層としては、特に制限するものではなく、フェルトおよびカーペットなど公知のものが使用できる。

フェルトは、織フェルト、圧縮フェルト、針刺フェルトに分類され、建築用、自動車用、車両用および製紙用に使用されている。

織フェルトは、紡毛方式で紡績され、通常羊毛にポリアミドやポリエステルを混紡したものが多く、

圧縮フェルトは、縮じゅう性を利用し、熱、水分、圧力を利用して作られる。

また、針刺フェルトは、主にニードルパンチ方式で作製されるものである。

【0006】

フェルトの構成材料としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、レーヨン等の合成樹脂からなる合成繊維と綿、羊毛、黄麻、牛粗毛等の天然繊維およびこれらの混紡がある。

また、本発明に用いるフェルトは、フェルトを構成する繊維の脱落防止および圧縮回復性改良のため、外表面を合成樹脂、不織布等でカバーしていてもよい。

these inventors can achieve above-mentioned objective result of diligent research, with specific propylene- α -olefin block copolymer, you discovered densely, this invention you reached to completion on basis of this knowledge.

namely, this invention (A) fiber layer and propylene- α -olefin block copolymer, which possesses (B) below-mentioned property is something which offers interior material for the vehicle which consists at least of 2 layers of layer which consist of -olefin block copolymer.

In crystallization temperature curve which is measured making use of differential scanning calorimeter,

(a) Main crystallization peak temperature: 85~95 deg C

(b) width at half height: 3~10 deg C of main crystallization peak temperature

(c) Secondary crystallization peak temperature: 65~75 deg C

(d) Ratio of secondary crystallization peak area for main crystallization peak area: 3 - 15%

【0005】

【Embodiment of the Invention】

There are not any which especially are restricted as (A) fiber layer in this invention, can use those of public knowledge such as felt and carpet.

felt is classified by woven felt, compressed felt, needle thorn felt, is used for construction, automotive, vehicle and for one for papermaking.

Woven felt spinning is done with spun wool system, those which usually mixed spinning do polyamide and polyester in wool are many.

As for compressed felt, it is made shrinkage じゅう making use of characteristic, making use of heat and moisture, pressure.

In addition, needle thorn felt is something which is produced mainly with needle punch system.

【0006】

As constituent material of felt, synthetic fiber and cotton and wool, yellow linen, cattle which consist of polyester, polyamide, polyethylene, polypropylene, polyacrylonitrile, rayon or other synthetic resin roughly there is a wool or other natural fiber and these mixed spinning.

In addition, felt which is used for this invention because of the dropout prevention and compression recoverability improvement of fiber which forms felt, has been allowed to have done outer surface cover with such as synthetic resin, non woven fabric.

外表面をカバーする方法としては、熱融着方式やエマルジョン樹脂をスプレーする方法やロールコート法等がある。

また、カーペットは、通常ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン等の合成繊維などからなる繊維とその裏面にバックング材を設けた構造を有している。

具体的には、カーペットは、繊維を基布に織り込んだものであり、基布には最も一般的にはジュート(黄麻)、ポリプロピレン、ポリビニルアルコールなどの織布がある。

カーペットの種類は、織カーペット、タフトドカーペット、ニットカーペット、ニードルパンチカーペットに大別される。

【0007】

タフトドカーペットは、タフティングマシンによりタフト原糸を基布に突き刺して生機原反をつくり、これにラテックス、エマルジョン等を塗布して糸の脱落を防止することにより製造される。

タフトドカーペットは、さらに、原糸に主にフィラメント糸を使用しタフティング時に突き刺された原糸がカーペット表面で切断されているループパイルカーペットと、原糸に主に紡績糸を使用しタフティング時にカーペット表面で切断されているカットパイルカーペットに分けられる。

タフトドカーペットに使用される原糸は、羊毛、レーヨン、アクリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、PVC、ポリビニルアルコール等の種類が用いられ、これらの2種以上を混紡して用いてもよい。

【0008】

ニットカーペットは、たて織みカーペットであり、バックングにはタフトドカーペットと同様のものが用いられている。

ニードルパンチカーペットは、一般にポリプロピレンの平織り布が基布として用いられ、これらの両面からポリプロピレン、ポリアミド、アクリル繊維などのウェブをサンドイッチ状に重ね合わせたものである。

ニードルパンチカーペットは、ウェブが基布を通して針で突き刺されており、ウェブ相互のからみあいによって繊維の脱落が防止されている。

さらにその裏面からラテックス、エマルジョン等を用いて含浸加工(バックング加工)を施している。

non-woven fabrics.

There is a method and a roll coating method etc which spray do hot melt adhesion system and the emulsion resin as method which cover does outer surface.

In addition, carpet has had structure which provides backing material in fiber and back surface which usually consist of polyester, polyamide, polyacrylonitrile, polypropylene or other synthetic fiber etc.

Concretely, as for carpet, being something which interweaves the fiber to base fabric, most generally jute (yellow linen), there is a polypropylene, polyvinyl alcohol or other woven fabric in base fabric.

types of carpet is roughly classified to woven carpet, tufted carpet, knit carpet, needle punch carpet.

【0007】

tufted carpet thrusting tuft raw fiber into base fabric, due to tufting machine makes greige goods starting sheet, coating fabric does latex, emulsion etc in this and is produced by preventing flaking of yarn.

tufted carpet, furthermore, uses filament yarn for raw fiber mainly and for loop pile carpet and raw fiber where raw fiber which is thrust at time of tufting is cut off with carpet surface uses spun yarn mainly and is divided into cut pile carpet which is cut off at time of tufting with carpet surface.

As for raw fiber which is used for tufted carpet, it can use wool, rayon, acrylic, polyamide, polyester, polypropylene, PVC, polyvinyl alcohol or other types, mixed spinning does these 2 kinds or more and is possible to use.

【0008】

As for knit carpet, with warp knit seeing carpet, those which are similar to tufted carpet are used for backing.

It is something to which needle punch carpet generally plain weave cloth of the polypropylene is used superposes polypropylene, polyamide, acrylic fiber or other web to sandwich from these both surfaces as base fabric.

needle punch carpet web is thrust with needle through base fabric, the flaking of fiber is prevented with web mutual intertwinement.

Furthermore impregnation (backing processing) is administered making use of latex, emulsion etc from back surface.

本発明の(A)繊維層としては、以上のフェルトあるいはカーペットを目的に応じて適宜使用できる。

【0009】

また、本発明における(B)プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体(以下「BPP」という)は、ポリプロピレンブロックと、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体ブロックからなる。

ポリプロピレンブロックとしては、ホモポリプロピレンまたはプロピレンと他の α -オレフィンとのランダム共重合体(α -オレフィン共重合割合は5モル%未満)などが挙げられる。

一方、 α -オレフィンとの共重合体ブロックとしては、プロピレンと他の α -オレフィンとのランダム共重合体(α -オレフィン共重合割合は5モル%以上)が挙げられる。

該共重合体ブロック中に占める α -オレフィンの含有量は通常30~70モル%であり、32~68モル%が好ましく、特に35~65モル%が好適である。

【0010】

上記の他の α -オレフィンとしては、炭素数2~12(ただし、3を除く)のものが挙げられ、具体例としては、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン等が挙げられる。

これらの α -オレフィンは1種類でもよく2種類以上を混合して使用することもできる。

また、BPP中に占める共重合体ブロックの割合は30~70重量%が好ましく、特に40~68重量%が好適である。

さらに、本発明のBPPは、以下の物性を有することが必要である。

【0011】

示差走査熱量計を用いて測定される結晶化温度曲線において、

(A)主結晶化ピーク温度:85~95deg C

(B)主結晶化ピーク温度の半値幅:3~10deg C

(C)副次結晶化ピーク温度:65~75deg C

(D)主結晶化ピーク面積に対する副次結晶化ピーク面積の割合:3~15%

示差走査熱量計を用いて測定される結晶化温度曲線において、

As (A) fiber layer of this invention, felt or carpet above can be used appropriately according to objective.

【0009】

In addition, (B) propylene- α in this invention -olefin block copolymer (Below "BPP" with you say), polypropylene block and propylene and other- α -olefin consists of copolymer block.

As polypropylene block, you can list homopolypropylene or propylene and other- α -olefin random copolymer (α as for -olefin copolymerization ratio under 5 mole %) etc.

On one hand, propylene and other- α -olefin you can list random copolymer (α as for -olefin copolymerization ratio 5 mole % or more) the- α -olefin as copolymer block.

The- α which is occupied in said copolymer block -olefin content with usually 30- 70 mole %, 32 - 68 mole % is desirable, especially 35 - 65 mole % ideal.

【0010】

As above-mentioned other- α -olefin, you can list those of the carbon number 2~12 (However, 3 is excluded), you can list 1-butene, 3- methyl -1- butene, 3- methyl -1- pentene, 4- methyl -1- pentene, 4, 4- dimethyl -1- pentene, vinyl cyclopentane, vinyl cyclohexane etc as embodiment.

These- α -olefin can also use mixing 2 kinds or more well with even 1 kind.

In addition, ratio of copolymer block which is occupied in BPP 30 - 70 weight% is desirable, especially 40 - 68 weight% ideal.

Furthermore, BPP of this invention has property below, it is necessary densely.

【0011】

In crystallization temperature curve which is measured making use of differential scanning calorimeter,

(A) Main crystallization peak temperature:85~95 deg C

(B) width at half height:3~10 deg C of main crystallization peak temperature

(C) Secondary crystallization peak temperature:65~75 deg C

(D) Ratio of secondary crystallization peak area for main crystallization peak area: 3 - 15%

It is something which BPP temperature rise does

度曲線は、BPPを230deg Cまで昇温し、5分間保持した後20deg C/分の降温速度で30deg Cまで冷却することにより得られるものである。

本発明のBPPの結晶化温度曲線の例を図1に示す。

主結晶化ピーク温度(以下「T_{cp1}」という)は85~95deg Cであり、88~94deg Cが好ましく、特に89~93deg Cが好適である。

T_{cp1}が85deg C未満では成形性に劣る。

一方、95deg Cを超えると柔軟性および耐寒性に劣るので好ましくない。

T_{cp1}の半値幅(以下「 δ 」という)はT_{cp1}高さの50%に相当する高さの位置におけるピーク幅をいい、その値は3~10deg Cであり、3.5~8deg Cが好ましく、特に4~7deg Cが好適である。

δ が3deg C未満では柔軟性および耐衝撃性が劣る。

一方、10deg Cを超えると透明性および成形性に劣る。

【0012】

また、副次結晶化ピーク温度(以下「T_{cp2}」という)は65~75deg Cであり67~73deg Cが好ましく、特に68~72deg Cが好適である。

T_{cp2}が65deg C未満では成形性に劣る。

一方、75deg Cを超えるかもしくはT_{cp2}が全くない場合は低温下の伸びが不足し寒冷地での使用に支障がある。

主結晶化ピーク面積に対する副次結晶化ピーク面積の割合は3~15%であり、4~13%が好ましく、特に5~11%が好適である。

ピーク面積の割合が3%未満では成形性、剛性および耐寒性に劣る。

一方、15%を超えると柔軟性が劣るので好ましくない。

【0013】

また、本発明のBPPは、クロス分別クロマトグラフによって測定される溶出成分が下記割合であることが好ましい。

(i) 0°C以下の溶出量: 50~65重量%

(i) eluate quantity: 50~65 weight% of 0 ° or below

crystallization temperature curve which is measured making use of differential scanning calorimeter, to 230 deg C, is acquired 5 min after keeping, with cooling rate of 20 deg C per minute - by cooling to 30 deg C.

Example of crystallization temperature curve of BPP of this invention is shown in Figure 1.

Main crystallization peak temperature (Below "T_{cp1}" with you say) with 85 - 95 deg C, 88 - 94 deg C is desirable, the especially 89 - 93 deg C ideal.

T_{cp1} under 85 deg C is inferior to moldability.

On one hand, when it exceeds 95 deg C, because it is inferior to the flexibility and cold resistance, it is not desirable.

As for width at half height (Below " δ " with you say) of T_{cp1} peak width in position of the height which equals to 50% of T_{cp1} height is called, value with 3 - 10 deg C, 3.5 - 8 deg C is desirable, especially 4 - 7 deg C ideal.

The δ is inferior under 3 deg C flexibility and impact resistance.

On one hand, when it exceeds 10 deg C, it is inferior to transparency and moldability.

[0012]

In addition, secondary crystallization peak temperature (Below "T_{cp2}" with you say) 67 - 73 deg C is desirable, the especially 68 - 72 deg C ideal with 65 - 75 deg C.

T_{cp2} under 65 deg C is inferior to moldability.

On one hand, it exceeds 75 deg C or when or completely there is not a T_{cp2}, extension under low temperature becomes insufficient and is a hindrance in use with cold region.

Ratio of secondary crystallization peak area for main crystallization peak area with 3 - 15%, 4 - 13% is desirable, especially 5 - 11% ideal.

Ratio of peak area under 3% is inferior to moldability, stiffness and cold resistance.

On one hand, when it exceeds 15%, because flexibility is inferior, it is not desirable.

[0013]

In addition, as for BPP of this invention, eluted component which is measured with cross fractionation chromatograph is below-mentioned ratio, it is desirable densely.

(ii) 0°C超90°Cの溶出量: 10~28重量%
(ii) 0 * super 90 * eluate quantity: 10~28 weight%
(iii) 90°C超130°Cの溶出量: 15~25重量%
(iii) 90 * super 130 * eluate quantity: 15~25 weight%

もので、サンプルを TREF(Temperature Rising Elution Fractionation Chromatography)でモノマーや立体規則性により分別後、オンラインで GPC を測定するもので、溶出温度-分子量-成分量の三次元で構造分布が得られるものである。

この装置に関しては、TAKAO USAMI et al; Journal of Applied Polymer Science Applied Polymer Symposium Vol.52, pp145-158(1993)あるいは特開平 7-40519 号公報等に記載がある。

【0014】

このクロス分別クロマトグラフによる溶出割合は、(i) 0deg C 以下の溶出量が 50~65 重量%が好ましく、とりわけ 55~60 重量%が好適である。

(ii) 0deg C 超 90deg C の溶出量は 10~28 重量%が好ましく、とりわけ 15~25 重量%が好適である。

(iii) 90deg C 超 130deg C の溶出量は 15~25 重量%が好ましく、とりわけ 17~22 重量%が好適である。

【0015】

本発明の BPP の重合は、ヘキサン、ヘプタン、灯油等の不活性化炭化水素またはプロピレンのような液化 α -オレフィン溶媒存在下でのスラリー法や無溶媒下の気相重合法で、重合温度が室温~130deg C の範囲で行われる。

好ましくは、50~90deg C の範囲で行われる。

重合圧力は 2~50kg/cm² の範囲で行われる。

重合工程における反応器は、当該技術分野で一般に用いられるものが適宜使用できる。

例えば、撹拌槽型反応器、流動床型反応器、循環式反応器を用いて連続式、半回分式、回分式のいずれの方法でも行うことができる。

With thing, sample with TREF (temperature rising elution fractionation chromatography) after dividing, measures GPC with online something which with comonomer and stereoregularity being, it is something where structure amount fabric is acquired with three-dimensional of elution temperature-molecular weight-content.

In regard to this equipment, TAKAO USA MI et al; Journal of Applied Polymer Science Applied Polymer (0032 - 3861, POLMAG) symposium Vol.52, pp145-158 (1993) or there is statement in Japan Unexamined Patent Publication Hei 7-40519 disclosure etc.

【0014】

As for eluted proportion, (i) eluate quantity of 0 deg C or less 50 - 65 weight% is desirable, especially 55 - 60 weight% ideal with this cross fractionation chromatograph.

(ii) eluate quantity of 0 deg C super 90 deg C 10 - 28 weight% is desirable, especially 15 - 25 weight% ideal.

(iii) eluate quantity of 90 deg C super 130 deg C 15 - 25 weight% is desirable, especially 17 - 22 wt% ideal.

【0015】

As for polymerization of BPP of this invention, liquefaction ;al like hexane, heptane, illuminating oil or other inert hydrocarbon or propylene -olefin solvent with slurry method under existing and the vapor phase polymerization method under solventless, polymerization temperature is done in range of room temperature~130 deg C.

It is done in range of preferably, 50~90 deg C.

polymerization pressure is done in range of 2 - 50 kg/cm².

As for reactor in polymerization process, you can use those which are used generally with this said technological field appropriately.

It does even with any method of continuous system, semibatch system, batch system, making use of for example stirred tank type reactor, fluidized bed reactor, circulating reactor it is possible densely.

[0016]

具体的には、公知の多段重合法を用いて得られる。

すなわち、第 1 段の反応器でプロピレンの単独重合またはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合を行った後、第 2 段の反応でプロピレンと α -オレフィンとの共重合を行う方法であり、例えば特開平 2-258854 号公報、特開平 3-97747 号公報、特開平 3-205439 号公報などに記載されている。

[0017]

本発明に用いる BPP のメルトフローレート (MFR) については、特に制限するものではなく成形法によって適宜選択されるものであるが、通常シートの成形に用いられるカレンダー成形、押出成形においては 0.1~20g/10 分が適当である。

さらに、本発明の BPP には、熱可塑性樹脂に慣用の他の添加剤(例えば、酸化防止剤、耐候性安定剤、帯電防止剤、滑剤、ブロックキング防止剤、防曇剤、染料、顔料、オイル、ワックス、充填剤等)を本発明の目的を損なわない範囲で適宜量配合できる。

[0018]

このような添加剤の例としては、酸化防止剤として 2,5-ジ-*t*-ブチルハイドロキノン、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-1'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(6-*t*-ブチルフェノール)、紫外線吸収剤としてはエチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ペンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、可塑剤としてフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、ワックス、流動パラフィン、りん酸エステル、帯電防止剤としてはペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化オレイン酸、ポリエチレンオキシド、カーボンワックス、滑剤としてエチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等、着色剤としてカーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、酸化チタン、ベンガラ等、充填剤としてグラスファイバー、アスベスト、マイカ、ワラストナイト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム等である。

[0016]

Concretely, it is acquired making use of multistage polymerization method of public knowledge.

With reactor of namely, first step homopolymerization or propylene and other; al of propylene after -olefin copolymerized, with reaction of second step the propylene and with method where the; al -olefin copolymerizes, it is stated in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 258854 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 97747 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 205439 disclosure etc.

[0017]

There are not any which especially are restricted concerning melt flow rate (MFR) of BPP which is used for this invention, it is something which is inappropriately selected with molding method, but 0.1 - 20 g/10 min are suitable regarding calendaring, extrusion molding which usually is used for formation of the sheet.

Furthermore, in BPP of this invention, in thermoplastic resin usual other additive (for example antioxidant, antiweathering agent stabilizer, antistatic agent, lubricant, block King preventing agent, antifog agent, dye, pigment, oil, wax, filler etc) suitable amount can be combined in range which does not impair objective of this invention.

[0018]

As ethyl -2- cyano-3, 3- biphenyl acrylate, 2- (2 '-hydroxy-5-methylphenyl) benzotriazole, 2-hydroxy-4- octoxy benzophenone, plasticizer 2 and 5 -di-*t*-butyl hydroquinone, 2,6-di-*t*-butyl-*p*- cresol, 4, 4'-thio bis- (6 -*t*-butyl phenol), 2 and 2 -methylene-bis (4 -methyl-6-*t*-butyl phenol), octadecyl-3- (3 '-5'-di-*t*-butyl-1'-hydroxyphenyl) propionate, 4, 4'-thio bis- (6 -butylphenol), as ultraviolet absorber as example of this kind of additive, as the antioxidant as dimethyl phthalate, diethyl phthalate, wax, liquid paraffin, phosphoric acid ester, antistatic agent such as pentaerythritol mono stearate, sorbitan mono palmitate, sulfuric acid conversion oleic acid, polyethylene oxide and as carbon wax, lubricant ethylene bis stearamide, butyl stearate, as colorant it is a glass fiber, asbestos, mica, wollastonite, calcium silicate, aluminum silicate, calcium carbonate etc, as filler such as carbon black, phthalocyanine, quinacridone, indoline, azo dye, titanium dioxide, ferric oxide.

又、他の多くの高分子化合物も本発明の作用効果が阻害されない程度にブレンドすることもできる。

【0019】

本発明の車両用内装材料は、上記の(A)繊維層と(B)BPPを公知の成形方法、例えば圧縮成形、押出ラミネート成形、サンドイッチラミネート成形および射出インサート成形などの成形法を用いて得ることができる。

本発明の内装材料の層構成としては少なくとも(A)層と(B)層をそれぞれ1層ずつ有するのであればよく、例えば(A)/(B)、(A)/(B)/(A)、(B)/(A)/(B)/(A)などの構成などが挙げられる。

これらの中でも、(A)/(B)/(A)の構成で(A)成分にフェルトとカーペットを用いたカーペット/(B)/フェルトからなる積層材が好適である。

【0020】

本発明の内装材としては、(A)層の厚さには特に制限はなく、(B)層の厚さは通常0.1~10mmであり、0.2~8mmが好ましく、0.3~5mmが好適である。

また、高度な層間接着強度を必要とする場合には、公知の接着剤を用いてもよい。

接着剤としては、ホットメルト接着剤、不飽和カルボン酸またはその無水物をポリオレフィンにグラフトした変性ポリオレフィン、 α -オレフィンと不飽和カルボン酸またはその無水物との共重合体、合成ゴム系接着剤、ポリウレタン系接着剤およびエポキシ系接着剤などが挙げられる。

さらに、本発明の内装材料には、ポリエチレン、ポリプロピレンあるいはポリウレタンなどからなる発泡層を積層したものであってもよい。

【0021】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。

なお、各物性の測定方法および装置を以下に示す。

(1) MFR

JIS K7210に準拠し温度 230deg C、荷重 2.16kgで測定した。

also, other many polymeric compound and it is possible to blend to extent where acting effect of this invention is not obstructed.

[0019]

interior material for vehicle of this invention can acquire above-mentioned(A) fiber layer and (B) BPP making use of molding method, for example compression molding, extrusion lamination, sandwich laminated molding and injection insert molding or other molding method of public knowledge.

As layer configuration of interior material of this invention if at least layer (A) withit possesses 1 layer at a time layer (B) respectively, for example (A)/(B), (A)/(B)/(A), (B)/(A)/(B)/(A) or other constitution etc can list.

(A)/(B)/ laminate which consists of carpet/(B)/felt which uses felt and carpet for (A) component with constitution of (A) is ideal even among these.

[0020]

As interior finishing of this invention, there is not especially restriction in the thickness of layer (A), thickness of layer (B) with usually 0.1 - 10 mm, 0.2 - 8 mm is desirable, 0.3 - 5 mm ideal.

In addition, when high-level interlayer adhesion strength is needed, making use of adhesive of public knowledge it is good.

As adhesive, modified polyolefin, al which graft is made polyolefin copolymer, synthetic rubber adhesive, polyurethane type adhesive and epoxy adhesive etc of -olefin and unsaturated carboxylic acid or its anhydride can list hot melt adhesive, unsaturated carboxylic acid or its anhydride.

Furthermore, it is possible to interior material of this invention, to be something which laminates foamed layer which consists of polyethylene, polypropylene or polyurethane etc.

[0021]

[Working Example(s)]

this invention furthermore is explained in detail below, with Working Example.

Furthermore, measurement method and device of each property are shown below.

(1) MFR

It conformed to JIS K7210 and measured with temperature 230 deg C, load 2.16 kg.

(2) DSC 法結晶化温度および副次ピーク面積と主ピーク面積の比(SMA)

Ratio of (2) DSC method crystallization temperature and secondary peak area and main peak area (SMA)

装置: PERKIN-ELMER社製DSC7型		
equipment: PERKIN - ELMER supplied DSC Model 7		
試料重量	量	: 約3~5mg
sample weight	Quantity	: Approximately 3 - 5 mg

後、20deg C/分の速度で-30deg Cまで降温し結晶化温度曲線を得た。

After, with velocity of 20 deg C per minute - cooling it did to 30 deg C and acquired crystallization temperature curve.

得られた結晶化温度曲線より主ピーク温度、副次ピーク温度および副次ピーク面積と主ピーク面積の比(SMA)を求めた。

Ratio (SMA) of main peak temperature, secondary peak temperature and secondary peak area and main peak area was sought from crystallization temperature curve which it acquires.

(3) クロス分別クロマトグラフ		
(3) cross fractionation chromatograph		
装置	: 油化電子社製T-	150A型
equipment	: oil conversion electron supplied T -	150 A type

クロルベンゼン

chlorobenzene

TREFカラム: 4.6mmΦ × 150mm
TREF column: 4.6 mm:ph X 150 mm
充填剤: ガラスビーズ
filler: glass beads
カラム温度分布: ±0.1℃以内
column temperature distribution: +/- 0.1 * within
GPCカラム: SHODEX UT806M, 807
GPC column: Shodex UT806M, 807
検出部: 赤外線検出法(MIRAN-1A)
detection part: infrared light detection method (MIRAN - 1A)
溶媒流量: 1.0ml/分

solvent flow : 1.0 ml/ amount	
注入量 : 0.5 ml	
injected amount : 0.5 ml	
昇温速度	: 1°C/分
heating rate	: 1 *per minute
<p>温速度 140deg C/分で 0deg C まで降温し、その温度を 30 分間保持し充填剤に吸着させる、次いで上記昇温速度で 140deg C まで昇温し溶出曲線を得る。</p> <p>With warm velocity 140 deg C per minute cooling it does to 0 deg C, 30 min keeps the temperature and adsorbs into filler, with above-mentioned heating rate the temperature rise it does next to 140 deg C and obtains elution curve.</p>	
<p>【0022】</p> <p>[0022]</p>	
<p>(4) 耐熱性</p> <p>(4) heat resistance</p>	
<p>温度 80deg C のギアオープン中に 24 時間暴露した後、目視により形状変化を観察し次の 4 段階で評価した。</p> <p>You observed shape change 24 hours after exposing, with visual in the gear oven of temperature 80 deg C and following appraised with 4 -stage.</p>	
<p>◎ 全くツイスト状態および垂れが見られない</p> <p>***** completely twist state and flap are seen</p>	
<p>○ 多少ツイスト状態があるものの使用に耐え得る</p> <p>In use of those which is 0 ***** some twist state withstanding you obtain</p>	
<p>△ ツイスト状態が著しく垂れが多少ある</p> <p>*****twist state to be considerable flap some is</p>	
<p>× ツイスト状態および垂れが著しく使用に耐えない</p> <p>X * * * * twist state and flap considerably in use withstand</p>	
<p>(5) ヒートサイクル性</p> <p>(5) heat cycle characteristic</p>	
<p>温度 100deg C のギアオープン中に 8 時間暴露した後、-30deg C の冷凍庫に 3 時間保存し、次いで温度 23deg C の恒温室に 3 時間放置した後、目視観察により試料のツイスト状態を次の 3 段階で評価した。</p> <p>In gear oven of temperature 100 deg C 8 -hour after exposing, - 3 hours it retained in freezer of 30 deg C, after 3 hours leaving next in the constant temperature chamber of temperature 23 deg C, it appraised twist state of sample with next 3 stages with visual observation .</p>	
<p>○ 全くツイスト状態が見られない</p> <p>0 ***** completely twist state is seen</p>	
<p>△ 多少ツイスト状態があるものの使用に耐え得る</p> <p>In use of those which is ***** some twist state withstanding you obtain</p>	
<p>× ツイスト状態が著しく使用に耐えない(6) クッション性手で抑えたときの触感により次の 4 段階で評価した。</p> <p>◎ クッション性が非常に良好 ○ クッション性が若干劣る △ やや硬い感じでクッション性が劣る</p>	
<p>When holding down by (6) cushioning hand where X * * * * twist state does not withstand use considerably, following you appraised with 4 -stage with feel . *****cushioning ***** where very satisfactory 0 *****cushioning are inferior somewhat in feeling which is a little hard cushioning are inferior</p>	
<p>× 非常に硬く感じクッション性が劣る</p>	

X**** you feel very hard and cushioning is inferior

【0023】

また、(A)繊維層としてポリエステル繊維と裏面にポリプロピレンが熔融被覆された厚さ 5mm のフェルト(以下「フェルト 1」という)およびポリエステル繊維と裏面にポリプロピレンが熔融被覆された厚さ 1mm のフェルト(以下「フェルト 2」という)を用いた。

また、BPP として前述の先行文献に記載された多段重合法に従って製造した表 1 に示す BPP1~BPP5 を用いた。

なお、BPP5 は比較用である。

また、BPP1~5 の DSC 測定およびクロス分別の測定結果を表 1 に示す。

【0024】

【表 1】

BPP の 種類	MFR (g/10分)	DSC結晶化ピーク曲線				共重合体 ブロック の割合 (重量%)	クロス分別クロマトグラフ精出量		
		主結晶化 ピーク 温度 T _{cp1} (°C)	主結晶化 ピーク 半幅幅 δ(°C)	副次結晶 化ピーク 温度 T _{cp2} (°C)	ピーク 面積比 SMA (%)		精 出 温 度		
							0°C以下 (重量%)	0°C超90°C (重量%)	90°C超130°C (重量%)
BPP1	0.8	92.1	5.0	70.4	9.1	63.8	59.2	21.9	18.9
BPP2	0.9	90.1	5.6	71.0	6.6	64.9	60.4	21.5	18.1
BPP3	1.4	89.4	6.2	69.5	10.4	62.5	58.6	22.9	18.5
BPP4	1.2	92.4	5.3	70.8	8.9	68.6	57.2	23.4	19.4
(比較例用) BPP5	1.2	108.4	5.3	—	—	18.9	12.5	4.3	83.2

【0023】

TRANSLATION STALLED fiber layerpolyester fiberback surfacepolypropylenethickness 5 mmfeltpolyester fiberback surfacepolypropylenethickness 1 mmfeltA Below "felt 2 " with you sayfelt 1 Below 縫 with you say

In addition, following to multistage polymerization method which is stated in theaforementioned prior literature as BPP it used BPP1~BPP5 which it shows in Table 1 which it produces.

Furthermore, BPP5 is for comparison.

In addition, DSC measurement of BPP1~5 and measurement result of cross fractionation are shown in Table 1.

【0024】

【Table 1】

【0025】

実施例 1~4、比較例 1

表 2 に示した各 BPP100 重量部に安定剤として

【0025】

Working Example 1~4、Comparative Example 1

di-t-butyl-p- cresol 0.05 parts by weight.

ジ-ブチル-p-クレゾール 0.05 重量部、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]0.1 重量部およびカルシウムステアレート0.1 重量部、紫外線安定剤(HSLS944)0.4 重量部を配合し川田製作所社製スーパーミキサー(SMV20 型)を用いて混合した後、二軸押出機(神戸製作所社製、KTX37 型)を用いてペレットにした。

【0026】

得られたペレットを T ダイス付き 65mmφベント式複合シート成形機(中谷機械社製、NVC)を用いてダイス温度 230deg C、冷却ロール温度 40deg C、引取り速度 0.3m/分の条件で厚さ 2.0mm のシートを押出すと同時に、該シートの上側にフェルト 1 および下側にフェルト 2 を繰り出し、冷却ロールとニップロールで圧着して積層した。

得られた積層シートについて耐熱性、ヒートサイクル性およびクッション性を評価した。

得られた結果を表 2 に示す。

【0027】

【表 2】

実施例 及び 比較例 番号	BPP の 種類	耐熱性	ヒート サイクル性	クッション性
実施例 1	BPP 1	◎	○	◎
実施例 2	BPP 2	○	△	◎
実施例 3	BPP 3	◎	○	◎
実施例 4	BPP 4	◎	○	○
比較例 1	BPP 5	○	×	△～×

pentaerythrityl-tetrakis [3 - (3 and 5 -di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] 0.1 weight sections and calcium stearate 0.1 weight section, the ultraviolet light stabilizer (HSLS944) it combined 0.4 parts by weight in each BPP100 parts by weight which is shown in the Table 2 as stabilizer and it made pellet after mixing making use of Kawata Seisakusho supplied supermixer (Model SMV20), making use of twin screw extruder (Kobe factory supplied、KTX37 type).

【0026】

When sheet of thickness 2.0 mm is pushed out with condition of die temperature 230 deg C、cooling roll temperature 40 deg C、take up velocity 0.3 m/min,making use of T-dies equipped 65 mm diameter vented type composite sheet making machine (Nakatani machine supplied、NVC)simultaneously, in topside of said sheet in felt 1 and underside pressure bonding doing felt 2 with delivery, cooling roll and nip roll,it laminated pellet which it acquires.

heat resistance、heat cycle characteristic and cushioning were appraised concerning laminated sheet which it acquires.

Result which it acquires is shown in Table 2.

【0027】

【Table 2】

【0028】

【発明の効果】

本発明の車両用内装材料は、柔軟性、クッション性を改良し、かつ、耐熱性に優れ、軽量性も良好であるので有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のプロピレンブロック共重合体の DSC 結晶化温度曲線の例である。

Drawings

【図1】

[0028]

[Effects of the Invention]

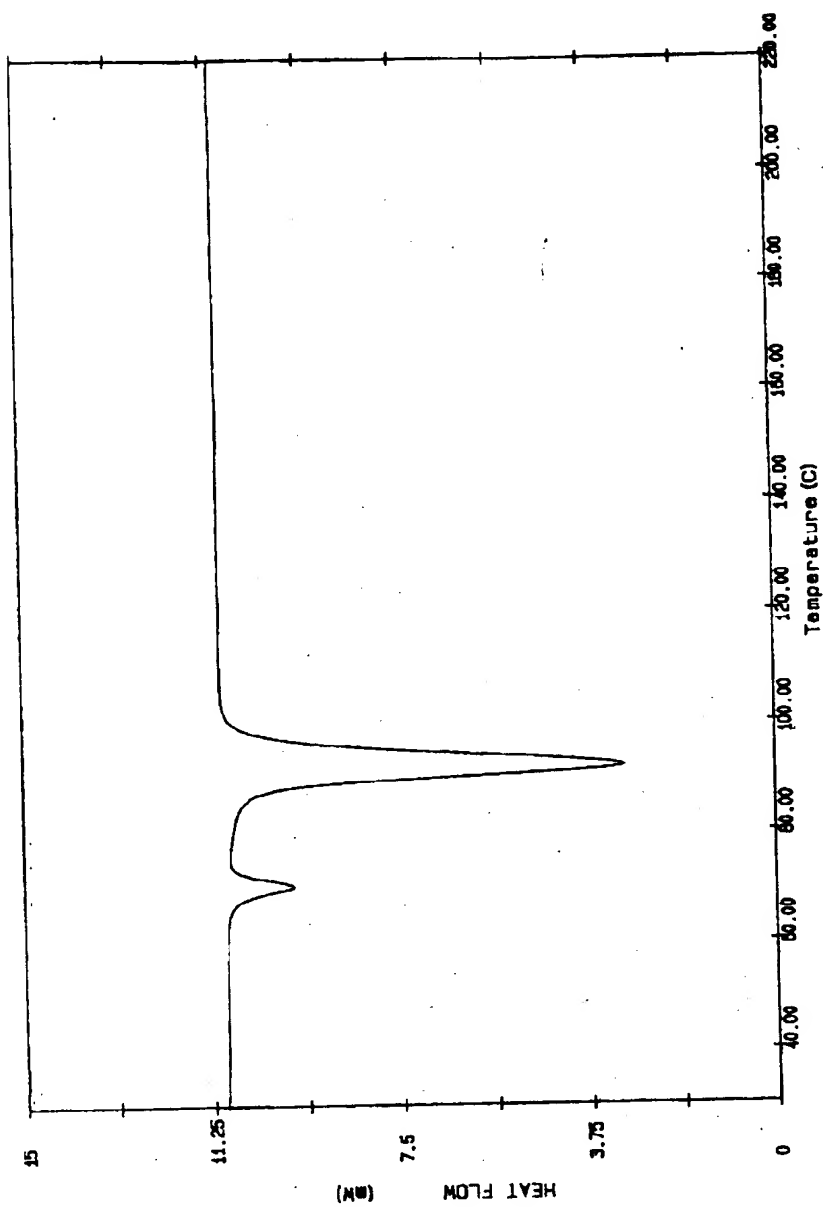
interior material for vehicle of this invention to improve flexibility, cushioning, at sametime, to be superior in heat resistance, because also lightness issatisfactory, it is useful.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1]

It is an example of DSCcrystallization temperature curve of propylene block copolymer of this invention.

[Figure 1]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-39169

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 27/12			B 3 2 B 27/12	
27/32	1 0 3		27/32	1 0 3
D 0 6 N 7/00			D 0 6 N 7/00	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-192045

(22) 出願日 平成7年(1995)7月27日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 渡辺 和幸

大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工株式会社大分研究所内

(72) 発明者 渡辺 直敏

東京都港区芝大門1丁目13番9号 昭和電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 車両用内装材料

(57) 【要約】

【課題】 柔軟性、引裂強度および耐寒性に優れ、かつ熱融着性（ライスター加工性）および軽量性も良好な防水シートを提供する。

【解決手段】 (A) 繊維層および (B) 下記物性を有するプロピレン- α -オレフィンブロック共重合体からなる層との少なくとも2層からなる車両用内装材料である。示差走査熱量計を用いて測定される結晶化温度曲線において、

(a) 主結晶化ピーク温度：85～95℃

(b) 主結晶化ピーク温度の半値幅：3～10℃

(c) 副次結晶化ピーク温度：65～75℃

(d) 主結晶化ピーク面積に対する副次結晶化ピーク面積の割合：3～15%

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 繊維層および、(B) 下記物性を有するプロピレン- α -オレフィンブロック共重合体からなる層との少なくとも2層からなる車両用内装材料。示差走査熱量計を用いて測定される結晶化温度曲線において、

- (a) 主結晶化ピーク温度：85～95℃
- (b) 主結晶化ピーク温度の半値幅：3～10℃
- (c) 副次結晶化ピーク温度：65～75℃
- (d) 主結晶化ピーク面積に対する副次結晶化ピーク面積の割合：3～15%

【請求項2】 プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体が、ポリプロピレンブロック 30～70重量%と、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体ブロック 70～30重量%からなる請求項1記載の車両用内装材料。

【請求項3】 プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体のクロス分別クロマトグラフによって測定される溶出成分が下記割合である請求項1または請求項2記載の車両用内装材料。

- (i) 0℃以下の溶出量：50～65重量%
- (ii) 0℃超90℃の溶出量：10～28重量%
- (iii) 90℃超130℃の溶出量：15～25重量%

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車など車両の天井、床、扉などの内装に好適に用いられる内装材料に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車などの車両用内装材料には、柔軟性、触感性の他に断熱性および遮音性が要求される。これらの内装材料としては、基材の表面に不織布を設けたカーペット、さらには基材の裏側にもフェルト、ウレタンフォームなどでバックイングされた積層体が用いられている。従来、これらの基材としてはポリ塩化ビニル樹脂(PVC)が広く使用されていた。しかし、PVCは、比重が比較的大きい、通常多量の可塑剤を含むためカーペットやフェルトなど繊維層への汚染性問題あるいは繊維層との接着強度の経時安定に劣るなどの問題があった。また、廃棄物処理の際、有毒ガス発生が懸念され環境上も問題が生じている。そこで、近年、これに代わるものとしてポリオレフィン樹脂を使用した内装材料が提案されている(例えば、特開平1-61213号公報、特開平1-61214号公報、特開平2-292035号公報など)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの内装材料は、PVCに比べていずれも柔軟性およびクッション性に劣るという問題があった。本発明はかかる状況に鑑みてなされたものであり、柔軟性、クッション

性を改良し、かつ、耐熱性に優れたポリオレフィン系樹脂を基材とする車両用内装材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、特定のプロピレン- α -オレフィンブロック共重合体により上記目的を達成し得ることを見出し、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は(A)繊維層および(B)下記物性を有するプロピレン- α -オレフィンブロック共重合体からなる層との少なくとも2層からなる車両用内装材料を提供するものである。示差走査熱量計を用いて測定される結晶化温度曲線において、

- (a) 主結晶化ピーク温度：85～95℃
- (b) 主結晶化ピーク温度の半値幅：3～10℃
- (c) 副次結晶化ピーク温度：65～75℃
- (d) 主結晶化ピーク面積に対する副次結晶化ピーク面積の割合：3～15%

【0005】

【発明の実施の形態】本発明における(A)繊維層としては、特に制限するものではなく、フェルトおよびカーペットなど公知のものが使用できる。フェルトは、織フェルト、圧縮フェルト、針刺フェルトに分類され、建築用、自動車用、車両用および製紙用に使われている。織フェルトは、紡毛方式で紡績され、通常羊毛にポリアミドやポリエステルを混紡したものが多く、圧縮フェルトは、縮じゅう性を利用し、熱、水分、圧力を利用して作られる。また、針刺フェルトは、主にニードルパンチ方式で作製されるものである。

【0006】フェルトの構成材料としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、レーヨン等の合成樹脂からなる合成繊維と綿、羊毛、黄麻、牛粗毛等の天然繊維およびこれらの混紡がある。また、本発明に用いるフェルトは、フェルトを構成する繊維の脱落防止および圧縮回復性改良のため、外表面を合成樹脂、不織布等でカバーしていてもよい。外表面をカバーする方法としては、熱融着方式やエマルジョン樹脂をスプレーする方法やロールコート法等がある。また、カーペットは、通常ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン等の合成繊維などからなる繊維とその裏面にバックイング材を設けた構造を有している。具体的には、カーペットは、繊維を基布に織り込んだものであり、基布には最も一般的にはジュート(黄麻)、ポリプロピレン、ポリビニルアルコールなどの織布がある。カーペットの種類は、織カーペット、タフテッドカーペット、ニットカーペット、ニードルパンチカーペットに大別される。

【0007】タフテッドカーペットは、タフティングマシンによりタフト原糸を基布に突き刺して生機原反をつくり、これにラテックス、エマルジョン等を塗布して糸

の脱落を防止することにより製造される。タフテッドカーベットは、さらに、原糸に主にフィラメント糸を使用しタフティング時に突き刺された原糸がカーベット表面で切断されているループバイルカーベットと、原糸に主に紡績糸を使用しタフティング時にカーベット表面で切断されているカットバイルカーベットに分けられる。タフテッドカーベットに使用される原糸は、羊毛、レーヨン、アクリル、ポリアミド、ポリエステル、ポリプロピレン、PVC、ポリビニルアルコール等の種類が用いられ、これらの2種以上を混紡して用いてもよい。

【0008】ニットカーベットは、たて編みカーベットであり、バックングにはタフテッドカーベットと同様のものが用いられている。ニードルパンチカーベットは、一般にポリプロピレンの平織り布が基布として用いられ、これらの両面からポリプロピレン、ポリアミド、アクリル繊維などのウエブをサンドイッチ状に重ね合わせたものである。ニードルパンチカーベットは、ウエブが基布を通して針で突き刺されており、ウエブ相互のからみあいによって繊維の脱落が防止されている。さらにその裏面からラテックス、エマルジョン等を用いて含浸加工（バックング加工）を施している。本発明の（A）繊維層としては、以上のフェルトあるいはカーベットを目的に応じて適宜使用できる。

【0009】また、本発明における（B）プロピレン- α -オレフィンブロック共重合体（以下「BPP」という）は、ポリプロピレンブロックと、プロピレンと他の α -オレフィンとの共重合体ブロックからなる。ポリプロピレンブロックとしては、ホモポリプロピレンまたはプロピレンと他の α -オレフィンとのランダム共重合体（ α -オレフィン共重合割合は5モル%未満）などが挙げられる。一方、 α -オレフィンとの共重合体ブロックとしては、プロピレンと他の α -オレフィンとのランダム共重合体（ α -オレフィン共重合割合は5モル%以上）が挙げられる。該共重合体ブロック中に占める α -オレフィンの含有量は通常30～70モル%であり、32～68モル%が好ましく、特に35～65モル%が好適である。

【0010】上記の他の α -オレフィンとしては、炭素数2～12（ただし、3を除く）のものが挙げられ、具体例としては、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-ジメチル-1-ペンテン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘキサン等が挙げられる。これらの α -オレフィンは1種類でもよく2種類以上を混合して使用することもできる。また、BPP中に占める共重合体ブロックの割合は30～70重量%が好ましく、特に40～68重量%が好適である。さらに、本発明のBPPは、以下の物性を有することが必要である。

【0011】示差走査熱量計を用いて測定される結晶化温度曲線において、

- (A) 主結晶化ピーク温度：85～95℃
- (B) 主結晶化ピーク温度の半値幅：3～10℃
- (C) 副次結晶化ピーク温度：65～75℃
- (D) 主結晶化ピーク面積に対する副次結晶化ピーク面積の割合：3～15%

示差走査熱量計を用いて測定される結晶化温度曲線は、BPPを230℃まで昇温し、5分間保持した後20℃/分の降温速度で-30℃まで冷却することにより得られるものである。本発明のBPPの結晶化温度曲線の例を図1に示す。主結晶化ピーク温度（以下「T_{cp1}」という）は85～95℃であり、88～94℃が好ましく、特に89～93℃が好適である。T_{cp1}が85℃未満では成形性に劣る。一方、95℃を超えると柔軟性および耐寒性に劣るので好ましくない。T_{cp1}の半値幅（以下「 δ 」という）はT_{cp1}高さの50%に相当する高さにおけるピーク幅をいい、その値は3～10℃であり、3.5～8℃が好ましく、特に4～7℃が好適である。 δ が3℃未満では柔軟性および耐衝撃性が劣る。一方、10℃を超えると透明性および成形性に劣る。

【0012】また、副次結晶化ピーク温度（以下「T_{cp2}」という）は65～75℃であり67～73℃が好ましく、特に68～72℃が好適である。T_{cp2}が65℃未満では成形性に劣る。一方、75℃を超えるかもしくはT_{cp2}が全くない場合は低温下の伸びが不足し寒冷地での使用に支障がある。主結晶化ピーク面積に対する副次結晶化ピーク面積の割合は3～15%であり、4～13%が好ましく、特に5～11%が好適である。ピーク面積の割合が3%未満では成形性、剛性および耐寒性に劣る。一方、15%を超えると柔軟性が劣るので好ましくない。

【0013】また、本発明のBPPは、クロス分別クロマトグラフによって測定される溶出成分が下記割合であることが好ましい。

- (i) 0℃以下の溶出量：50～65重量%
- (ii) 0℃超90℃の溶出量：10～28重量%
- (iii) 90℃超130℃の溶出量：15～25重量%

クロス分別クロマトグラフは、昇温分別装置と呼ばれるもので、サンプルをTREF (Temperature Rising Elution Fractionation Chromatography) でモノマーや立体規則性により分別後、オンラインでGPCを測定するもので、溶出温度-分子量-成分量の三次元で構造分布が得られるものである。この装置に関しては、TAKADA et al; Journal of Applied Polymer Science Applied Polymer Symposium Vol. 52, pp145-158 (1993) あるいは特開平7-40519号公報等に記載がある。

【0014】このクロス分別クロマトグラフによる溶出割合は、(i) 0℃以下の溶出量が50～65重量%が好ましく、とりわけ55～60重量%が好適である。

(ii) 0℃超90℃の溶出量は10～28重量%が好ま

しく、とりわけ15~25重量%が好適である。(iii) 90℃超130℃の溶出量は15~25重量%が好ましく、とりわけ17~22重量%が好適である。

【0015】本発明のBPPの重合は、ヘキサン、ヘプタン、灯油等の不活性化炭化水素またはプロピレンのような液化 α -オレフィン溶媒存在下でのスラリー法や無溶媒下の気相重合法で、重合温度が室温~130℃の範囲で行われる。好ましくは、50~90℃の範囲で行われる。重合圧力は2~50 kg/cm²の範囲で行われる。重合工程における反応器は、当該技術分野で一般に用いられるものが適宜使用できる。例えば、撹拌槽型反応器、流動床型反応器、循環式反応器を用いて連続式、半回分式、回分式のいずれの方法でも行うことができる。

【0016】具体的には、公知の多段重合法を用いて得られる。すなわち、第1段の反応器でプロピレンの単独重合またはプロピレンと他の α -オレフィンとの共重合を行った後、第2段の反応でプロピレンと α -オレフィンとの共重合を行う方法であり、例えば特開平2-258854号公報、特開平3-97747号公報、特開平3-205439号公報などに記載されている。

【0017】本発明に用いるBPPのメルトフローレート(MFR)については、特に制限するものではなく成形法によって適宜選択されるものであるが、通常シートの成形に用いられるカレンダー成形、押出成形においては0.1~20 g/10分が適当である。さらに、本発明のBPPには、熱可塑性樹脂に慣用の他の添加剤(例えば、酸化防止剤、耐候性安定剤、帯電防止剤、滑剤、ブロックキング防止剤、防曇剤、染料、顔料、オイル、ワックス、充填剤等)を本発明の目的を損なわない範囲で適宜量配合できる。

【0018】このような添加剤の例としては、酸化防止剤として2,5-ジ-*n*-ブチルヒドロキノン、2,6-ジ-*n*-ブチル-p-クレゾール、4,4'-チオビス-(6-*n*-ブチルフェノール)、2,2-メチレンビス(4-メチル-6-*n*-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*n*-ブチル-1'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4,4'-チオビス-(6-*n*-ブチルフェノール)、紫外線吸収剤としてはエチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、可塑剤としてフタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、ワックス、流動パラフィン、りん酸エステル、帯電防止剤としてはペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、硫酸化オレイン酸、ポリエチレンオキシド、カーボンワックス、滑剤としてエチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等、着色剤としてカーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、酸化チ

タン、ベンガラ等、充填剤としてグラスファイバー、アスベスト、マイカ、ワラストナイト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、炭酸カルシウム等である。又、他の多くの高分子化合物も本発明の作用効果が阻害されない程度にブレンドすることもできる。

【0019】本発明の車両用内装材料は、上記の(A)繊維層と(B)BPPを公知の成形方法、例えば圧縮成形、押出ラミネート成形、サンドイッチラミネート成形および射出インサート成形などの成形法を用いて得ることができる。本発明の内装材料の層構成としては少なくとも(A)層と(B)層をそれぞれ1層ずつ有するのであればよく、例えば(A)/(B)、(A)/(B)/(A)、(B)/(A)/(B)/(A)などの構成などが挙げられる。これらの中でも、(A)/(B)/(A)の構成で(A)成分にフェルトとカーベットを用いたカーベット/(B)/フェルトからなる積層材が好適である。

【0020】本発明の内装材としては、(A)層の厚さには特に制限はなく、(B)層の厚さは通常0.1~1.0mmであり、0.2~8mmが好ましく、0.3~5mmが好適である。また、高度な層間接着強度を必要とする場合には、公知の接着剤を用いてもよい。接着剤としては、ホットメルト接着剤、不飽和カルボン酸またはその無水物をポリオレフィンにグラフトした変性ポリオレフィン、 α -オレフィンと不飽和カルボン酸またはその無水物との共重合体、合成ゴム系接着剤、ポリウレタン系接着剤およびエポキシ系接着剤などが挙げられる。さらに、本発明の内装材料には、ポリエチレン、ポリプロピレンあるいはポリウレタンなどからなる発泡層を積層したものであってもよい。

【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳しく説明する。なお、各物性の測定方法および装置を以下に示す。

(1) MFR

JIS K7210に準拠し温度230℃、荷重2.16kgで測定した。

(2) DSC法結晶化温度および副次ピーク面積と主ピーク面積の比(SMA)

装置: PERKIN-ELMER社製DSC7型

試料重量: 約3~5mg

測定方法: 試料を230℃まで昇温し、5分間保持した後、20℃/分の速度で-30℃まで降温し結晶化温度曲線を得た。得られた結晶化温度曲線より主ピーク温度、副次ピーク温度および副次ピーク面積と主ピーク面積の比(SMA)を求めた。

(3) クロス分別クロマトグラフ

装置: 油化電子社製T-150A型

試料溶液: ポリマー濃度0.4重量%のオルトジクロルベンゼン

TREFカラム: 4.6mm Φ ×150mm

充填剤: ガラスビーズ

カラム温度分布: $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 以内

GPCカラム: SHODEX UT806M, 807

検出部: 赤外線検出法 (MIRAN-1A)

溶媒流量: 1.0ml/分

注入量: 0.5ml

昇温速度: $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$

測定方法: ポリマー溶液をTREFに導入し、降温速度 $140^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 0°C まで降温し、その温度を30分間保持し充填剤に吸着させる、次いで上記昇温速度で 140°C まで昇温し溶出曲線を得る。

【0022】(4) 耐熱性

温度 80°C のギアオープン中に24時間暴露した後、目視により形状変化を観察し次の4段階で評価した。

- ◎ …… 全くツイスト状態および垂れが見られない
- …… 多少ツイスト状態があるものの使用に耐えられる
- △ …… ツイスト状態が著しく垂れが多少ある
- × …… ツイスト状態および垂れが著しく使用に耐えない

(5) ヒートサイクル性

温度 100°C のギアオープン中に8時間暴露した後、 -30°C の冷凍庫に3時間保存し、次いで温度 23°C の恒

温室に3時間放置した後、目視観察により試料のツイスト状態を次の3段階で評価した。

- …… 全くツイスト状態が見られない
- △ …… 多少ツイスト状態があるものの使用に耐えられる
- × …… ツイスト状態が著しく使用に耐えない

(6) クッション性

手で抑えたときの触感により次の4段階で評価した。

- ◎ …… クッション性が非常に良好
- …… クッション性が若干劣る
- △ …… やや硬い感じでクッション性が劣る
- × …… 非常に硬く感じクッション性が劣る

【0023】また、(A)繊維層としてポリエステル繊維と裏面にポリプロピレンが溶融被覆された厚さ5mmのフェルト（以下「フェルト1」という）およびポリエステル繊維と裏面にポリプロピレンが溶融被覆された厚さ1mmのフェルト（以下「フェルト2」という）を用いた。また、BPPとして前述の先行文献に記載された多段重合法に従って製造した表1に示すBPP1～BPP5を用いた。なお、BPP5は比較用である。また、BPP1～5のDSC測定およびクロス分別の測定結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

BPP の 種類	MFR (g/10分)	DSC結晶化ピーク曲線				共重合体 ブロック の割合 (重量%)	クロス分別クロマトグラフ精出量		
		主結晶化 ピーク 温度 T _{cp1} ($^{\circ}\text{C}$)	主結晶化 ピーク 半値幅 δ ($^{\circ}\text{C}$)	副次結晶 化ピーク 温度 T _{cp2} ($^{\circ}\text{C}$)	ピーク 面積比 SMA (%)		精 出 温 度		
							0°C 以下 (重量%)	0°C 超 90°C (重量%)	90°C 超 130°C (重量%)
BPP1	0.8	92.1	5.0	70.4	9.1	63.8	59.2	21.9	18.9
BPP2	0.9	90.1	5.6	71.0	6.6	64.9	60.4	21.5	18.1
BPP3	1.4	89.4	6.2	69.5	10.4	62.6	58.6	22.9	18.5
BPP4	1.2	92.4	5.3	70.8	8.9	58.8	57.2	23.4	19.4
(比較例用) BPP5	1.2	108.4	5.3	—	—	18.9	12.5	4.3	83.2

【0025】実施例1～4、比較例1

表2に示した各BPP100重量部に安定剤としてジエーチルチル-p-クレゾール0.05重量部、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジエーチルチル

ルー4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.1重量部およびカルシウムステアレート0.1重量部、紫外線安定剤(HSLS944)0.4重量部を配合し川田製作所社製スーパーミキサー(SMV20型)を用い

て混合した後、二軸押出機（神戸製作所社製、KTX37型）を用いてペレットにした。

【0026】得られたペレットをTダイス付き65mmφベント式複合シート成形機（中谷機械社製、NVC）を用いてダイス温度230℃、冷却ロール温度40℃、引取り速度0.3m/分の条件で厚さ2.0mmのシートを押出すと同時に、該シートの上側にフェルト1およ

び下側にフェルト2を繰り出し、冷却ロールとニップロールで圧着して積層した。得られた積層シートについて耐熱性、ヒートサイクル性およびクッション性を評価した。得られた結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

実施例 及び 比較例 番号	BPP の 種類	耐熱性	ヒート サイクル性	クッション性
実施例1	BPP1	◎	○	◎
実施例2	BPP2	○	△	◎
実施例3	BPP3	◎	○	◎
実施例4	BPP4	◎	○	○
比較例1	BPP5	○	×	△～×

【0028】

【発明の効果】本発明の車両用内装材料は、柔軟性、クッション性を改良し、かつ、耐熱性に優れ、軽量性も良好であるので有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプロピレンブロック共重合体のDSC結晶化温度曲線の例である。

(7)

特開平9-39169

【図1】

